



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 39 925 A 1**

⑤1 Int. Cl. 6:  
**C 09 C 1/50**  
C 08 K 3/04

②1 Aktenzeichen: 198 39 925.1  
②2 Anmeldetag: 2. 9. 98  
④3 Offenlegungstag: 14. 10. 99

⑥6 Innere Priorität:  
198 16 025. 9 09. 04. 98  
⑦1 Anmelder:  
Degussa-Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦2 Erfinder:  
Vogler, Conny, Dr., 53332 Bornheim, DE; Vogel, Karl,  
Dr., 63755 Alzenau, DE; Niedermeier, Werner, Dr.,  
50321 Brühl, DE; Freund, Burkhard, Dr., 50374  
Erfstadt, DE; Messer, Paul, 50321 Brühl, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verbesserte Inversionsruße und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑤7 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind verbesserte Inversionsruße und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die verbesserten Inversionsruße zeichnen sich gegenüber Vergleichsrußen mit gleicher CTAB-Oberfläche bei Einarbeitung in SSBR/BR-Gummimischungen durch einen geringeren Rollwiderstand bei gleichem oder besserem Naßrutschverhalten aus. Die Verbesserung gegenüber bekannten Inversionsrußen besteht darin, daß die Aggregatgrößenverteilung einen geringeren Anteil an Aggregaten mit großen Durchmessern aufweist. Dies führt zu einem verbesserten Abriebverhalten von Gummimischungen, die unter Verwendung dieser Ruße hergestellt wurden. Die erfindungsgemäßen Inversionsruße können in konventionellen Rußreaktoren hergestellt werden, indem die Verbrennung in der Brennkammer so geführt wird, daß sich Rußkeime bilden, die unmittelbar mit dem Rußrohstoff in Kontakt gebracht werden. Die Ruße weisen einen geringeren Anteil an großen Aggregaten auf, wenn die Zufuhr von Verbrennungsluft und Rußrohstoff in geeigneter Weise erhöht wird.

DE 198 39 925 A 1

DE 198 39 925 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Inversionsruße sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Ruße werden in großem Maße als Verstärkerruße in Gummimischungen für die Reifenindustrie eingesetzt. Die Eigenschaften der Ruße beeinflussen dabei in Verbindung mit den Eigenschaften der eingesetzten Gummimischungen die Gebrauchseigenschaften der fertigen Reifen.

Gefordert werden ein hoher Abriebwiderstand, ein geringer Rollwiderstand sowie eine gute Haftung bei nasser Fahrbahn. Die beiden letzteren Eigenschaften werden wesentlich durch das viskoelastische Verhalten der Laufflächenmischung beeinflusst. Bei periodischer Verformung kann das viskoelastische Verhalten durch den mechanischen Verlustfaktor  $\tan\delta$  und im Falle von Dehnung oder Stauchung durch den dynamischen Dehnmodul  $|E^*|$  beschrieben werden. Beide Größen sind stark temperaturabhängig. Die Haftung auf nasser Fahrbahn wird dabei gemeinhin mit dem Verlustfaktor  $\tan\delta_0$  bei etwa 0°C und der Rollwiderstand mit dem Verlustfaktor  $\tan\delta_{60}$  bei etwa 60°C korreliert. Je höher der Verlustfaktor bei der tiefen Temperatur ist, um so besser ist gewöhnlich die Haftung der Reifenmischung auf nasser Fahrbahn. Zur Verminderung des Rollwiderstandes wird dagegen ein möglichst kleiner Verlustfaktor bei der hohen Temperatur gefordert.

Der Abriebwiderstand und die viskoelastischen Eigenschaften, also auch der Verlustfaktor der Laufflächenmischungen, werden wesentlich durch die Eigenschaften der eingesetzten Verstärkerruße bestimmt. Die wesentliche Einflußgröße ist hierbei die spezifische Oberfläche, insbesondere die CTAB-Oberfläche, welche ein Maß für die kautschukwirksamen Oberflächenanteile des Rußes ist. Mit zunehmender CTAB-Oberfläche steigen Abriebwiderstand und  $\tan\delta$  an.

Weitere wichtige Rußparameter sind die DBP-Absorption und die 24M4-DBP-Absorption als Maßzahlen für die Ausgangsstruktur, beziehungsweise die nach mechanischer Beanspruchung des Rußes noch verbleibende Reststruktur, sowie die spezifische Oberfläche (auch BET-Oberfläche) der Ruße nach DIN 66 132.

Die genannten Rußparameter hängen von der Form der Rußteilchen ab. Bei der Rußherstellung bilden sich zunächst sogenannte Primärteilchen mit Durchmessern zwischen 10 und 500 nm, die zu festen dreidimensionalen Aggregaten zusammenwachsen. Die räumliche Struktur und die Partikelgrößen Verteilung dieser Aggregate findet ihren Niederschlag in den zu messenden Rußparametern.

Für Laufflächenmischungen sind Ruße geeignet, die CTAB-Oberflächen zwischen 20 und 190<sup>2</sup>/g und 24M4-DBP-Absorptionswerte zwischen 40 und 140 ml/100 g aufweisen.

Der mittlere Partikeldurchmesser der Rußaggregate dient zur Klassifizierung der Ruße gemäß ASTM D-1765. Es handelt sich dabei um eine vierstellige alphanumerische Nomenklatur, wobei der erste Buchstabe (ein N oder ein S) eine Aussage über die Vulkanisationseigenschaften macht, während die erste Ziffer der nachfolgenden dreistelligen Zahl eine Information über die mittlere Teilchengröße gibt. Diese ASTM-Klassifizierung ist allerdings sehr grob. So kann es innerhalb eines dieser ASTM-Klassifizierungsbereiche zu erheblich abweichenden viskoelastischen Eigenschaften der Laufflächenmischungen kommen.

Die DE 195 21 565 beschreibt sogenannte Inversionsruße, weitgehend die Forderungen nach geringem Rollwiderstand und verbesserter Haftung erfüllen. Es handelt sich dabei um Ruße, bei denen das Verhältnis von  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60}$  bei Einarbeitung in eine SBR/BR-Gummimischung der Beziehung

$$\tan\delta_0/\tan\delta_{60} > 2,76 - 6,7 \times 10^{-3} \times \text{CTAB},$$

genügt und der Wert von  $\tan\delta_{60}$  stets niedriger ist als der entsprechende Wert für ASTM-Ruße mit gleicher CTAB-Oberfläche und 24M4-DBP Absorption.

Die Ruße gemäß der DE 195 21 565 werden nach dem Furnaceruß-Verfahren hergestellt, mit welchem heute die überwiegende Menge der in der Reifenindustrie verwendeten Ruße produziert werden. Für die Herstellung der Inversionsruße wurde dieses Verfahren speziell modifiziert.

Das Furnaceruß-Verfahren beruht auf dem Prinzip der oxidativen Pyrolyse, das heißt der unvollständigen Verbrennung, von Rußrohstoffen in einem mit hochfeuerfestem Material ausgekleideten Reaktor. Als Rußrohstoff werden sogenannte Rußöle eingesetzt, aber auch gasförmige Kohlenwasserstoffe können allein oder gleichzeitig mit Rußöl verwendet werden. Unabhängig von der speziellen Bauform des Reaktors können drei Zonen im Rußreaktor unterschieden werden, die drei verschiedenen Stufen der Rußerzeugung entsprechen. Die Zonen liegen längs der Reaktorachse hintereinander und werden nacheinander von den Reaktionsmedien durchströmt.

Die erste Zone, die sogenannte Verbrennungszone, umfaßt im wesentlichen die Brennkammer des Reaktors. Hier wird ein heißes Brennkammer-Abgas erzeugt, indem ein Brennstoff, in der Regel Kohlenwasserstoffe, mit einem Überschuß von vorgewärmter Verbrennungsluft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen verbrannt wird. Als Brennstoff wird heute überwiegend Erdgas verwendet, aber auch flüssige Kohlenwasserstoffe wie Heizöl können eingesetzt werden. Die Verbrennung des Brennstoffes erfolgt gewöhnlich unter Sauerstoffüberschuß. Nach dem Buch "Carbon Black", 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York 1993, Seite 20 ist es für die Erzielung einer optimalen Energieausnutzung entscheidend, daß ein möglichst vollständiger Umsatz des Brennstoffes zu Kohlendioxid und Wasser in der Brennkammer erfolgt. Der Luftüberschuß fördert dabei den vollständigen Umsatz des Brennstoffes. Der Brennstoff wird gewöhnlich mittels einer oder mehrerer Brennerlanzen in die Brennkammer eingeführt.

Als Maßzahl zur Kennzeichnung des Luftüberschusses wird häufig der sogenannte K-Faktor verwendet. Es handelt sich bei dem K-Faktor um das Verhältnis der für eine stöchiometrische Verbrennung des Brennstoffes benötigten Luftmenge zu der tatsächlich der Verbrennung zugeführten Luftmenge. Ein K-Faktor von 1 bedeutet also eine stöchiometrische Verbrennung. Bei Luftüberschuß ist der K-Faktor kleiner 1. Üblicherweise wird mit K-Faktoren zwischen 0,3 und 0,9 gearbeitet.

In der zweiten Zone des Rußreaktors, der sogenannten Reaktionszone, findet die Rußbildung statt. Dazu wird der Rußrohstoff in den Strom des heißen Abgases injiziert und eingemischt. Bezogen auf die in der Verbrennungszone nicht vollständig umgesetzte Sauerstoffmenge ist die in der Reaktionszone eingebrachte Kohlenwasserstoffmenge im Überschuß.

Daher setzt hier normalerweise die Rußbildung ein.

Rußöl kann auf verschiedene Art in den Reaktor injiziert werden. Geeignet ist zum Beispiel eine axiale Ölinjektionslanze oder eine, beziehungsweise mehrere, radiale Öllanzen, die in einer Ebene senkrecht zur Strömungsrichtung auf dem Umfang des Reaktors angeordnet sind. Ein Reaktor kann längs der Strömungsrichtung mehrere Ebenen mit radialen Öllanzen aufweisen. Am Kopf der Öllanzen befinden sich entweder Sprüh- oder Spritzdüsen, mit denen das Rußöl in den Strom des Abgases eingemischt wird.

Bei gleichzeitiger Verwendung von Rußöl und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Methan, als Rußrohstoff, können die gasförmigen Kohlenwasserstoffe getrennt vom Rußöl über einen eigenen Satz von Gaslanzen in den Strom des heißen Abgases injiziert werden.

In der dritten Zone des Rußreaktors, der sogenannten Abbruchzone (Quenchzone), wird die Rußbildung durch schnelles Abkühlen des rußhaltigen Prozeßgases abgebrochen. Dadurch werden unerwünschte Nachreaktionen vermieden. Solche Nachreaktionen würden zu porösen Rußen führen. Den Reaktionsabbruch erreicht man gewöhnlich durch Einsprühen von Wasser mittels geeigneter Sprühdüsen. Meist weist der Rußreaktor mehrere Stellen längs des Reaktors für das Einsprühen von Wasser, beziehungsweise "Quenchen", auf, so daß man die Verweilzeit des Rußes in der Reaktionszone variieren kann. In einem nachgeschalteten Wärmetauscher wird die Restwärme des Prozeßgases genutzt, um die Verbrennungsluft vorzuwärmen.

Es ist eine Vielzahl von verschiedenen Reaktorformen bekannt geworden. Die beschriebenen Varianten betreffen alle drei Reaktorzonen, wobei sich besonders viele Ausbildungsformen auf die Reaktionszone und die Anordnung der Injektionslanzen für den Rußrohstoff beziehen. Moderne Reaktoren weisen meist mehrere Ölinjektionslanzen auf, die sowohl über den Umfang des Reaktors als auch längs der Reaktorachse verteilt sind. Die auf mehrere Einzelströme aufgeteilte Rußölmenge kann besser in den aus der Brennkammer strömenden Strom heißen Brennkammer-Abgases eingemischt werden. Durch längs der Strömungsrichtung örtlich verteilte Eingabestellen ist eine zeitliche Staffelung der Ölinjektion möglich.

Die Primärteilchengröße und damit auch die normalerweise leicht bestimmbare spezifische Rußoberfläche können durch die Menge des in das heiße Abgas injizierten Rußöles eingestellt werden. Werden die Mengen und die Temperaturen des in der Brennkammer erzeugten Abgases konstant gehalten, dann ist allein die Rußölmenge für die Primärteilchengröße beziehungsweise die spezifische Rußoberfläche verantwortlich. Größere Rußölmengen führen zu grobteiligeren Rußen mit niedrigeren spezifischen Oberflächen als geringere Rußölmengen. Zugleich mit der Veränderung der Rußölmenge ändert sich die Reaktionstemperatur: Da das eingesprühete Rußöl die Temperatur im Reaktor senkt, bedeuten größere Rußölmengen niedrigere Temperaturen und umgekehrt. Daraus folgt der in dem schon eingangs zitierten Buch "Carbon Black" auf Seite 34 beschriebene Zusammenhang zwischen Rußbildungstemperatur und spezifischer Rußoberfläche beziehungsweise Primärteilchengröße.

Wird das Rußöl auf zwei verschiedene Injektionsstellen, die längs der Reaktorachse gegeneinander versetzt sind, aufgeteilt, so ist an der ersten stromaufwärts liegenden Stelle die in dem Brennkammer-Abgas noch enthaltene Menge des Restsauerstoffs relativ zum eingesprühenden Rußöl im Überschuß vorhanden. Die Rußbildung findet also an dieser Stelle bei höherer Temperatur statt als im Vergleich zu nachfolgenden Rußinjektionsstellen, d. h. an der ersten Injektionsstelle bilden sich stets feinteiligere Ruße mit höherer spezifischer Oberfläche als an einer nachfolgenden Injektionsstelle. Jede weitere Injektion von Rußölen führt zu weiteren Temperaturabsenkungen und zu Rußen mit größeren Primärteilchen. Solcher Art hergestellte Ruße weisen also eine Verbreiterung der Aggregatgrößen-Verteilungskurve auf und zeigen nach Einarbeitung in Gummi ein anderes Verhalten als Ruße mit einem sehr engen monomodalen Aggregatgrößenspektrum. Die breitere Aggregatgrößen-Verteilungskurve führt zu einem geringeren Verlustfaktor der Gummimischung, das heißt zu einer geringeren Hysterese, weshalb man auch von low hysteresis Rußen spricht. Ruße dieser Art, beziehungsweise Verfahren zu ihrer Herstellung, werden in den Patenten EP 0 315 442 und EP 0 519 988 beschrieben.

Die konventionellen Verfahren sind also in der Lage, durch längs der Reaktorachse versetztes Einsprühen des Rußöles Ruße mit einer breiteren Aggregatgrößen-Verteilungskurve zu erzeugen, die nach Einarbeitung in Gummimischungen diesen Gummimischungen einen verringerten Rollwiderstand verleihen.

Zur Herstellung der Inversionsruße wurde das Furnaceruß-Verfahren in anderer Art und Weise modifiziert. Während die konventionellen Furnaceruß-Verfahren eine möglichst vollständige Verbrennung des Brennstoffes in der Brennkammer, beziehungsweise in der Verbrennungszone, zum Ziel haben, beruht das Verfahren gemäß der DE 195 21 565 zur Herstellung von Inversionsrußen darauf, daß durch unvollständige Verbrennung des Brennstoffes in der Verbrennungszone Kohlenstoffkeime gebildet werden, die mit dem Strom des heißen Abgases in die Reaktionszone transportiert werden und dort eine keiminduzierte Rußbildung mit dem zugeführten Rußrohstoff in Gang setzen. Die angestrebte unvollständige Verbrennung des Brennstoffes bedeutet jedoch nicht, daß der Brennstoff in einem Unterschuß von Sauerstoff verbrannt wird. Vielmehr geht das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls von einem Überschuß an Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen in der Brennkammer aus. Dabei können wie bei konventionellen Rußen K-Faktoren zwischen 0,3 und 0,9 angewendet werden.

Um trotz des Luftüberschusses Rußkeime zu erzeugen, können gemäß der DE 195 21 565 verschiedene Wege beschritten werden. Bei einer bevorzugten Variante des Verfahrens geht man von flüssigen Kohlenwasserstoffen als Brennstoff aus, die anstelle von Erdgas in der Brennkammer des Reaktors mit einem Überschuß an Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen verbrannt werden. Flüssige Kohlenwasserstoffe verbrennen langsamer als gasförmige, da sie zuerst in die Gasform überführt, das heißt verdampft werden müssen. Trotz Sauerstoffüberschuß können daher mit flüssigen Kohlenwasserstoffen neben der Verbrennung auch Kohlenstoffkeime produziert werden, die – falls genügend Zeit vorhanden ist und die Temperatur genügend hoch ist – auch wieder verbrennen, oder aber bei rascher Abkühlung zu größeren Rußteilchen wachsen können. Die keiminduzierte Rußbildung beruht darauf, daß man die bei der Verbrennung von flüssigen Kohlenwasserstoffen unter Sauerstoffüberschuß gebildeten Keime unmittelbar mit dem Rußöl in Kontakt bringt und damit das Keimwachstum einleitet.

Eine andere Variante des Verfahrens gemäß der DE 195 21 565 verwendet Erdgas als Brennstoff. Eine Keimbildung wird dadurch erreicht, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases aus der beziehungsweise den Brennerlanzen so

niedrig gewählt wird, daß man bewußt eine schlechte Einmischung des Erdgases in den heißen Strom der Verbrennungsluft erreicht. Die Bildung von Rußkeimen bei schlecht durchmischten Flammen ist bekannt, wobei man wegen des Aufleuchtens der gebildeten Teilchen auch von leuchtenden Flammen spricht. Bei dieser Verfahrensweise ist es ebenfalls wie bei der Verbrennung von flüssigen Kohlenwasserstoffen wichtig, daß die gebildeten Keime unmittelbar nach der Entstehung mit dem Rußöl in Berührung gebracht werden. Sorgt man durch eine größere Brennkammer beziehungsweise Verbrennungszone dafür, daß sich die Keime mit dem im Überschuß vorhandenen Sauerstoff in der Verbrennungszone umsetzen können, läßt man also eine vollständige Verbrennung in der Verbrennungszone des Rußreaktors zu, so findet keine keiminduzierte Rußbildung statt.

Beide beschriebenen Varianten können auch miteinander kombiniert werden. In diesem Fall werden die flüssigen Kohlenwasserstoffe und Erdgas oder andere gasförmige Brennstoffe in geeigneten Verhältnissen gleichzeitig der Verbrennungszone zugeführt. Als flüssige Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt Öle, zum Beispiel das Rußöl selber, eingesetzt.

Das Verfahren gemäß der DE 195 21 565 besteht also darin, daß man in der Verbrennungszone, in welcher bezogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe der Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist, flüssige und/oder gasförmige Kohlenwasserstoffe als Brennstoffe einsetzt und dafür sorgt, daß sich zum Beispiel durch eine ungenügende Verweilzeit der flüssigen Kohlenwasserstoffe oder durch eine ungenügende Durchmischung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit der Verbrennungsluft, Rußkeime bilden, die man unmittelbar nach ihrer Entstehung mit dem Rußrohstoff, der bezogen auf die Sauerstoffmenge im Überschuß eingesetzt wird, in der Reaktionszone in Kontakt bringt, das entstehende Ruß-Reaktionsgasgemisch dann durch Eindüsen von Wasser in der Abbruchzone abkühlt und den so entstandenen Ruß in der üblichen Weise weiterverarbeitet.

Der Brennstoff trägt gemäß der DE 195 21 565 entscheidend zur Rußbildung bei und wird im folgenden daher als primärer Rußrohstoff bezeichnet. Der in die Reaktionszone einzumischende Rußrohstoff wird dementsprechend als sekundärer Rußrohstoff bezeichnet und trägt den mengenmäßig größten Teil zum gebildeten Ruß bei.

Die Inversionsruße gemäß der DE 195 21 565 verleihen Rußmischungen gegenüber entsprechenden konventionellen Rußen einen verringerten Rollwiderstand und eine vergleichbare Naßhaftung. Weiterhin wurde durch AFM-Untersuchungen (AFM = Atomic Force Microscopy) gefunden, daß die Inversionsruße eine signifikant rauhere Oberfläche als korrespondierende Standard ASTM-Ruße aufweisen und dadurch eine verbesserte Anbindung des Kautschukpolymers an die Rußpartikel ermöglichen (siehe W. Gronski et al. "NMR Relaxation - A Method Relevant for Technical Properties of Carbon Black Filled Rubbers"; International rubber conference 1997, Nürnberg, Seite 107). Die verbesserte Anbindung des Kautschukpolymers führt zu dem verringerten Rollwiderstand.

Untersuchungen zum Abrieb von Gummimischungen unter Verwendung von Inversionsrußen haben gezeigt, daß diese Ruße den Gummimischungen bei geringen Belastungen einen verbesserten Abriebwiderstand verleihen. Bei hohen Belastungen, wie sie bei Reifen für Lastkraftwagen auftreten, weisen diese Gummimischungen einen erhöhten Abrieb auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, verbesserte Inversionsruße anzugeben, welche sich insbesondere durch einen verminderten Abrieb bei hohen Belastungen auszeichnen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Furnaceruß mit CTAB-Werten zwischen 20 und 190 m<sup>2</sup>/g und 24M4-DBP Absorption zwischen 40 und 140 ml/100 g mit einem Verhältnis  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60}$ , welches bei Einarbeitung in eine SSBR/BR-Gummimischung der Beziehung

$$\tan\delta_0/\tan\delta_{60} > 2,76 - 6,7 \times 10^{-3} \times \text{CTAB},$$

genügt, wobei der Wert von  $\tan\delta_{60}$  stets niedriger ist als der Wert für ASTM-Ruße mit gleicher CTAB-Oberfläche und 24M4-DBP Absorption. Dieser Ruß ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verteilungskurve der Partikeldurchmesser der Rußaggregat eine absolute Schiefe von weniger als 400 000 nm<sup>3</sup> aufweist.

Die erfindungsgemäßen Ruße erfüllen bezüglich des Verhältnisses  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60}$  dieselben Anforderungen wie die bekannten Inversionsruße und verleihen daher bei Einarbeitung in Gummimischungen den daraus hergestellten Reifen einen verminderten Rollwiderstand. Sie zeichnen sich jedoch gegenüber den bekannten Inversionsrußen durch eine engere Aggregatgrößenverteilung aus. Zur Beschreibung der Aggregatgrößenverteilung wird hierbei das aus der Statistik bekannte Maß der "absoluten Schiefe" verwendet (siehe: Lothar Sachs: "Statistische Auswertungsmethoden", Springer-Verlag Berlin, 3. Auflage, Seiten 81 bis 83). Es stellt eine dem vorliegenden Problem angemessenere Beschreibung der Form der Aggregatgrößenverteilungskurve dar als eine Beschränkung der Aggregatgrößen durch Maximal- und Minimalwerte.

Unter der "absoluten Schiefe" versteht man die Abweichung von einer symmetrischen Aggregatgrößenverteilung. Eine schiefe Verteilungskurve liegt vor, wenn einer der beiden absteigenden Äste der Verteilungskurve verlängert ist. Ist der linke Kurventeil verlängert, spricht man von negativer Schiefe, das heißt die Bestimmung der absoluten Schiefe liefert Werte unter Null. Ist der rechte Kurvenabschnitt verlängert, so liegt eine positive Schiefe mit Werten größer als Null vor. Die bekannte ASTM-Ruße sowie die Inversionsruße und die erfindungsgemäßen Ruße weisen eine positive Schiefe unterschiedlicher Ausprägung auf.

Überraschender Weise wurde gefunden, daß die im Stand der Technik akzeptierte Auffassung, eine verbreiterte Aggregatgrößenverteilung des Verstärkerußes verleihe den Kautschukmischungen einen verminderten Rollwiderstand, keine Allgemeingültigkeit beanspruchen kann. Die bei Inversionsrußen zu beobachtende Verbesserung des Rollwiderstandes von Kautschukmischungen ist offensichtlich nicht von der Breite der Aggregatgrößenverteilung abhängig, sondern wird im wesentlichen durch die größere Oberflächenrauigkeit der Inversionsruße und die damit verknüpfte bessere Anbindung des Kautschukpolymers an die Rußoberfläche verursacht.

Gegenüber den bekannten Inversionsrußen mit ihrer relativ breiten Aggregatgrößenverteilung kann nun deren Abriebwiderstand erfindungsgemäß dadurch verbessert werden, daß die Breite der Aggregatverteilung eingeschränkt wird. Insbesondere muß der Anteil von Rußaggregaten mit großen Teilchendurchmessern verringert werden, wenn die Ruße den

Kautschukmischungen neben einem verminderten Rollwiderstand gleichzeitig einen verbesserten Abriebwiderstand verleihen sollen. Dies ist dann der Fall, wenn die absolute Schiefe der Aggregatgrößenverteilung geringer als 400 000, bevorzugt geringer als 200 000 nm<sup>3</sup>, ist. Die absolute Schiefe der aus der DE 195 21 565 bekannten Inversionsruße liegt oberhalb von 400 000 nm<sup>3</sup>, während die absolute Schiefe von Standard ASTM-Rußen unterhalb von 100 000 nm<sup>3</sup> liegt.

Die absolute Schiefe der Aggregatgrößenverteilung eines Rußes kann mit Hilfe einer Scheibenzentrifuge und entsprechende Auswertung der Meßwerte ermittelt werden. Die zu untersuchende Rußprobe wird hierbei in einer wäßrigen Lösung dispergiert und in einer Scheibenzentrifuge nach ihrer Teilchengröße aufgetrennt: je größer die Partikel sind, je größer also ihre Masse ist, um so schneller bewegen sich die Rußpartikel infolge der Zentrifugalkraft in der wäßrigen Lösung nach außen. Sie durchwandern dabei eine Lichtschranke, mit deren Hilfe die Extinktion als Funktion der Zeit aufgenommen wird. Aus diesen Daten wird die Aggregatgrößenverteilung, das heißt die Häufigkeit als Funktion des Teilchendurchmessers errechnet. Hieraus kann die absolute Schiefe AS wie folgt ermittelt werden:

$$AS = \frac{\sum_{i=1}^k H_i (x_i - \bar{x})^3}{\sum_{i=1}^k H_i}$$

Hierin bezeichnet  $H_i$  die Häufigkeit, mit der der Teilchendurchmesser  $x_i$  auftritt.  $\bar{x}$  ist dabei der Teilchendurchmesser der Teilchen, deren Masse der mittleren Teilchenmasse der Rußaggregate entspricht.  $\bar{x}$  wird ebenfalls mit Hilfe der Aggregatgrößenverteilung berechnet. Die Summationen in der obigen Formel müssen im Bereich von 1 nm bis 3000 nm in äquidistanten Abständen von jeweils einem Nanometer vorgenommen werden. Eventuell fehlende Meßwerte werden durch lineare Interpolation berechnet.

Die erfindungsgemäßen Inversionsruße lassen sich nach dem in der DE 195 21 565 beschriebenen generischen Verfahren herstellen. Gemäß diesem Verfahren wird der Inversionsruß in einem Rußreaktor hergestellt, welcher längs der Reaktorachse eine Verbrennungszone, eine Reaktionszone und eine Abbruchzone enthält. In der Verbrennungszone wird durch Verbrennen eines primären Rußrohstoffes in Sauerstoff enthaltenden Gasen ein Strom heißer Abgase erzeugt. Dieser heiße Gasstrom wird von der Verbrennungszone durch die Reaktionszone in die Abbruchzone geleitet. In der Reaktionszone wird ein sekundärer Rußrohstoff in das heiße Abgas eingemischt. Die Rußbildung wird in der Abbruchzone durch Einsprühen von Wasser abgestoppt. Hierbei wird als primärer Rußrohstoff Öl, ein Öl/Erdgas-Gemisch oder Erdgas allein verwendet. Die Verbrennung des primären Rußrohstoffes in der Verbrennungszone wird so geführt, daß sich Rußkeime bilden, mit denen der sekundäre Rußrohstoff unmittelbar in Kontakt gebracht wird.

Um die erfindungsgemäßen Ruße zu erhalten muß dieses Verfahren nun so geführt werden, daß der sich bildende Ruß eine Aggregatgrößenverteilung mit einer absoluten Schiefe von weniger als 400 000 nm<sup>3</sup> aufweist. Dies kann zum Beispiel durch Erhöhen der Zufuhr von Verbrennungsluft, primärem und sekundärem Rußrohstoff erreicht werden.

Das beschriebene Verfahren ist nicht auf eine bestimmte Reaktorgeometrie beschränkt. Es kann vielmehr auf verschiedene Reaktortypen und Reaktorgrößen angepaßt werden. Die gewünschte Keimbildung in der Verbrennungszone kann der Fachmann durch verschiedene Maßnahmen einstellen. Mögliche Einflußgrößen zur Optimierung der Keimbildung bei Verwendung von Öl als Brennstoff sind das Verbrennungsluft/Öl-Massenverhältnis, die Art des verwendeten Zerstäubers für den Brennstoff und die Größe der zerstäubten Öltröpfchen. Als Brennstoff-Zerstäuber können sowohl reine Druckzerstäuber (Einstoffzerstäuber) als auch Zweistoffzerstäuber mit innerer oder äußerer Mischung eingesetzt werden, wobei als Zerstäubungsmedium Preßluft, Wasserdampf, Wasserstoff, ein Inertgas oder auch ein Kohlenwasserstoffgas verwendet werden kann. Die vorstehend beschriebene Kombination eines flüssigen mit einem gasförmigen Brennstoff kann also zum Beispiel durch Verwendung des gasförmigen Brennstoffs als Zerstäubungsmedium für den flüssigen Brennstoff realisiert werden.

Bevorzugt werden zur Zerstäubung von flüssigem Brennstoff Zweistoffzerstäuber eingesetzt. Während bei Einstoffzerstäubern eine Änderung des Durchsatzes auch zu einer Änderung der Tröpfchengröße führt, kann die Tröpfchengröße bei Zweistoffzerstäubern weitgehend unabhängig vom Durchsatz beeinflußt werden.

Die Größe der zerstäubten Tröpfchen muß so eingestellt werden, daß an der Stelle der Injektion des Rußöles noch genügend Rußkeime zur Verfügung stehen. Die optimale Tröpfchengröße ist abhängig von der Geometrie des gewählten Reaktors. Bei dem in den Beispielen verwendeten Reaktor haben sich mittlere Tröpfchendurchmesser im Bereich zwischen 50 und 100 µm bewährt. Diese Werte wurden mit Hilfe der Zerstäubung von Wasser ermittelt. Die optimale Einstellung des Zerstäubers erfolgt jedoch am besten empirisch am Reaktor unter Beobachtung des Flammbildes. Eine zu feine Zerstäubung des flüssigen Brennstoffes führt zur vollständigen Verbrennung der Tröpfchen ohne Keimbildung. Zu große Tröpfchen führen zu Koksbildung und zu einer instabilen Flamme. Eine gute Keimbildung liegt bei leicht rußender Flamme vor.

Als Rußrohstoff können sogenannte Rußöle, das heißt hocharomatische und/oder langkettige Öle, allein oder in Kombination mit kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, insbesondere Erdgas, verwendet werden. Geeignete Rußöle sind petrochemische Öle (Steam-Cracker-Öle, Cat-Cracker-Öle), carbochemische Öle (Steinkohleteer-Öl) und Pyrolyse-Öle mit einem BMC-Index größer als 130. Diese Öle werden ebenso wie im Falle der flüssigen Brennstoffe bevorzugt mit Zweistoffzerstäubern zerstäubt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die gesamte Palette der industriellen Furnaceruße hergestellt werden. Dem Fachmann sind die hierfür notwendigen Maßnahmen wie zum Beispiel die Einstellung der Verweilzeit in der Reaktionszone und die Zugabe von Additiven zur Beeinflussung der Rußstruktur bekannt. Es wurde gefunden, daß die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Ruße sich bei gleichen rußanalytischen Kenndaten in signifikanter Weise von konventionellen Rußen unterscheiden. Bei Einarbeitung in SSBR/BR-Gummimischungen verleihen diese

Ruße der resultierenden Gummimischung ein  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60}$ -Verhältnis, welches größer ist als bei konventionellen Rußen, wobei gleichzeitig der  $\tan\delta_{60}$ -Wert unter dem entsprechenden Wert für ASTM-Ruße mit gleicher CTAB-Oberfläche und 24M4-DBP Absorption liegt. Diese Beobachtung gilt für Ruße mit CTAB-Werten zwischen 20 und 190  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere für Ruße mit CTAB-Werten zwischen 60 und 140  $\text{m}^2/\text{g}$ , sowie 24M4-DBP-Absorptionswerten zwischen 40 und 140  $\text{ml}/100 \text{ g}$ . Darüber hinaus wird bei diesen Rußen durch geeignete Verfahrensführung verhindert, daß die Aggregatgrößenverteilungskurve besonders große Anteile mit großen Aggregatdurchmessern aufweist.

Die erfindungsgemäßen Ruße verleihen den SSBR/BR-Gummimischungen eine stärkere Temperaturabhängigkeit von  $\tan\delta$ . Neben diesem, in der DE 195 21 565 als Inversion bezeichneten, Effekt weisen die erfindungsgemäßen Ruße eine eingeeengte Aggregatgrößenverteilung gegenüber den konventionellen Inversionsrußen auf. Der dynamische Dehnmodul  $|E^*|$  der SSBR/BR-Gummimischungen mit den erfindungsgemäßen Rußen ist bei  $0^\circ\text{C}$  in der Regel geringer als der Dehnmodul bei Verwendung von Standard ASTM-Rußen.

Die keiminduzierte Rußbildung wirkt sich wie bei den bekannten Inversionsrußen auf die Strukturierung der Oberfläche der Rußteilchen aus. Durch Untersuchungen mit Hilfe der Atomic Force Microscopy (AFM) wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Ruße eine rauhere Oberfläche aufweisen als Standard ASTM-Ruße.

Die Erfindung wird nun anhand einiger Beispiele näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 einen Längsschnitt durch den für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ruße benutzten Reaktor.

Fig. 2 Ein Diagramm des Verhältnisses  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60}$  über der CTAB-Oberfläche für verschiedene erfindungsgemäße Ruße und konventionelle Vergleichsruße.

Fig. 3 Aggregatgrößenverteilungskurve eines Standard ASTM-Rußes N220.

Fig. 4 Aggregatgrößenverteilungskurve des konventionellen Inversionsrußes von Beispiel 1.

Fig. 5 Aggregatgrößenverteilungskurve des erfindungsgemäßen Inversionsrußes von Beispiel 2.

Fig. 6 Abriebverhalten einer Gummimischung unter Verwendung von Ruß nach Beispiel 1 relativ zu einer Referenz-Gummimischung

Fig. 7 Abriebverhalten einer Gummimischung unter Verwendung von Ruß nach Beispiel 2 relativ zu einer Referenz-Gummimischung Beispiele 1 und 2

In dem in Fig. 1 dargestellten Rußreaktor wurden ein konventioneller Inversionsruß (Beispiel 1) und ein erfindungsgemäßer Inversionsruß (Beispiel 2) hergestellt.

Der Rußreaktor (1) besitzt eine Brennkammer 2, in der das heiße Abgas für die Pyrolyse des Rußöles durch Verbrennen des primären Rußrohstoffes unter Zufuhr von Luftsauerstoff erzeugt wird. Der primäre Rußrohstoff wird über die axiale Brennerlanze 3 in die Brennkammer eingeführt. Die Brennerlanze kann zur Optimierung der keiminduzierten Rußbildung in axialer Richtung verschoben werden.

Die Zufuhr der Verbrennungsluft erfolgt über die Öffnung 4 in der Stirnwand der Brennkammer. Die Brennkammer läuft konisch auf die Engstelle 5 zu. Nach Durchqueren der Engstelle expandiert das Reaktionsgasgemisch in die Reaktionskammer 6.

Mit A, B und C sind verschiedene Positionen für die Injektion des Rußöles in das heiße Prozeßgas mittels der Öllanzen 7 bezeichnet. Die Öllanzen weisen an ihrem Kopf geeignete Sprühdüsen auf. An jeder Injektionsposition sind 4 Injektoren über den Umfang des Reaktors verteilt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren wichtige Verbrennungszone, Reaktionszone und Abbruchzone sind in Fig. 1 durch die römischen Ziffern I bis III gekennzeichnet. Sie können nicht scharf voneinander getrennt werden. Ihre axiale Ausdehnung hängt von der jeweiligen Positionierung der Brennerlanze, der Öllanzen und der Quenchwasser-Lanze 8 ab.

Die Abmessungen des verwendeten Reaktors sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

Größter Durchmesser der Brennkammer	900 mm
Länge der Brennkammer bis Engstelle	1390 mm
Länge des konischen Teils der Brennkammer	1160 mm
Durchmesser der Engstelle	140 mm
Länge der Engstelle	230 mm
Durchmesser der Reaktionskammer	250 mm
Position der Öllanzen <sup>1)</sup>	
A	110 mm
B	- 150 mm
C	- 320 mm
Position der Quenchwasserlanze(n) <sup>1)</sup>	$\approx 1000\text{--}5500 \text{ mm}$

<sup>1)</sup> gemessen vom Eintritt in die Engstelle (+: nach Eintritt, -: vor Eintritt).

Die beiden in dem beschriebenen Reaktor hergestellten Ruße wurden vor der Charakterisierung und Einarbeitung in die Gummimischungen nach den üblichen Verfahren naß gepelt.

Zur Herstellung der Ruße wurden als primärer und als sekundärer Rußrohstoff ein Rußöl mit einem BMC-Index von 160 verwendet, welches die in Tabelle 1 zusammengestellten Eigenschaften aufwies.

# DE 198 39 925 A 1

Tabelle 1

Eigenschaften des Rußöles

Eigenschaft	Gehalt
Kohlenstoffgehalt [Gew.-%]	93,4
Wasserstoffgehalt [Gew.-%]	5,9
Schwefelgehalt [Gew.-%]	0,6
Destillatmenge bis 275°C [Vol.-%]	7,5
Destillatmenge bis 300°C [Vol.-%]	17,2
Destillatmenge bis 400°C [Vol.-%]	83,9
destillierbare Bestandteile [Vol.-%]	97,9

Die Reaktorparameter für die Herstellung der Ruße sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Reaktorparameter für die Herstellung der Ruße von Beispiel 1 (Vergleichsruß) und Beispiel 2

Parameter	Einheit	Beispiele	
		1	2
Verbrennungsluft	Nm <sup>3</sup> /h	2500	3500
Temperatur der Verbrennungsluft	°C	500	500
Brennstoff (Rußöl)	l/h	200	240
Position der Brennerlanze <sup>1)</sup>	mm	-1300	-1300
Rußöl	l/h	590	860
Rußöl-Temperatur	°C	110	120
Erdgas	Nm <sup>3</sup> /h	---	---
Position der Rußölinjektoren		4xA	4xA
Additiv (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung)	l/h x g/l	15 x 1	9,5 x 3
Quenchposition <sup>1)</sup>	mm	1095	
Temperatur am Reaktorausgang	°C	750	

## Bestimmung der rußanalytische Kenndaten

An den erfindungsgemäßen Rußen wie auch an einigen kommerziellen Vergleichsrußen wurden die üblichen rußanalytischen Kenndaten nach den folgenden Normen ermittelt:

CTAB-Oberfläche: ASTM D-3765

Jod-Adsorption: ASTM D-1510

DBP-Absorption: ASTM D-2414

24M4-DBP-Absorption: ASTM D-3493

BET-Oberfläche: DIN 66 132.

## Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften

Die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften der mit diesen Rußen verstärkten Gummimischungen wurde nach DIN 53513 vorgenommen. Es wurden insbesondere die Verlustfaktoren  $\tan \delta$  bei 0°C und bei 60°C sowie der dynamische Dehnmodul  $|E^*|$  bei 0°C bestimmt. Die für die Gummimischungen verwendete Testrezeptur ist in Tabelle 3 aufgeführt.



Tabellé 3

## SSBR/BR-Testrezeptur

Kautschuk-Komponente	Gehalt [phr]
SSBR	96,0
BR	30,0
Ruß	80,0
ZnO RS	3,0
Stearinsäure	2,0
aromatisches Öl	10,0
6 PPD	1,5
Wachs	1,0
CBS	1,5
Schwefel	1,5

Bei der SSBR Kautschukkomponente handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Der Vinylgehalt des Butadien beträgt 67%. Das Copolymer enthält 37,5 phr Öl und wird unter dem Handelsnamen Buna VSL 5025-1 von Bayer AG vertrieben. Seine Mooney-Viskosität (ML 1 + 4/100°C) beträgt etwa 50.

Bei der BR Kautschukkomponente handelt es sich um ein cis 1,4-Polybutadien (Neodym-Typ) mit einem cis 1,4-Gehalt von 97 Gew.-%, einem trans 1,4-Gehalt von 2 Gew.-%, einem 1,2-Gehalt von 1 Gew.-% und einer Mooney-Viskosität zwischen 38 und 48. Diese Komponente wird unter dem Handelsnamen Buna CB 24 von der Bayer AG vertrieben.

Als aromatisches Öl wurde Naftolen ZD von Chemetall verwendet. Bei dem PPD-Anteil der Testrezeptur handelte es sich um Vulkanox 4020 und bei dem CBS-Anteil um Vulkacit CZ, beide von der Bayer AG. Als Wachs wurde Protector G35 von der HB-Fuller GmbH eingesetzt.

Die Einarbeitung der Ruße in die Gummimischung wurde in drei Stufen entsprechend der folgenden tabellarischen Aufstellung vorgenommen:

Stufe 1	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	Werner & Pfleiderer GK 1,5 N
Friktion	1:1,11
Drehzahl	70 min <sup>-1</sup>
Stempeldruck	5,5 bar
Leervolumen	1,6 l
Füllgrad	0,73
Durchflußtemp.	80°C
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 bis 2 min	1/2 Ruß + ZnO RS + Stearinsäure
2 bis 3 min	1/2 Ruß + Vulkanox 4020 + Protector G 35+ Naftolen ZD
3 min	säubern
3 bis 4,5 min	mischen
4,5 min	säubern
4,5 bis 6 min	mischen und ausfahren
Batch-Temp.	140-160°C
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

Stufe 2	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf
Füllgrad	0,71
Drehzahl	90 min <sup>-1</sup>
Durchflußtemp.	90°C
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch von Stufe 1 aufbrechen
2 bis 5 min	Batchtemperatur durch Variation der Drehzahl auf 165°C halten
5 min	ausfahren
Batch-Temp.	<165°C
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur

# DE 198 39 925 A 1

Stufe 3	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf
Füllgrad	0,69
Drehzahl	40 min <sup>-1</sup>
Durchfluß	50°C
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch von Stufe 2 + Vulkacit CZ + Schwefel ausfahren und auf Labormischwalzwerk (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflußtemperatur 50°C) Fell bilden.  Zum Homogenisieren dann: 3 x links und 3 x rechts einscheiden und umklappen sowie 8 x bei engem Walzenspalt (1 mm) und 3 x bei breitem Walzenspalt (3,5 mm) stürzen und anschließend Fell ausziehen..
2 min	

Die anschließende Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften erfolgte dann an jeweils fünf Probekörpern aus den obigen Gummimischungen unter folgenden Bedingungen:

Tabelle 4

Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften gemäß DIN 53513

5	<b>Vulkanisation der Probenkörper</b>	
	Vulkanisations-Temperatur	165 °C
10	Vulkanisations-Dauer	T <sub>95</sub> + 3 min (T <sub>95</sub> :DIN 53529)
	<b>Probenkörperform</b>	
15	Form	zylindrisch
	Länge	10 mm
	Durchmesser	10 mm
20	Anzahl	5
	<b>Prüfmaschine</b>	
25	Typ/Hersteller	830/MTS
	Art der Beanspruchung	Kompression
	Mittlere Kraftamplitude	50 N
30	Dynamische Kraftamplitude	± 25 N
	Prüffrequenz	16 Hz
35	<b>Prüfablauf</b>	5 min temperieren dann dynamische Belastung bei 16 Hz für die Dauer von 2 min mit nachfolgender Messung

40 Verwendet wird jeweils der Medianwert der Messungen an den fünf Probekörpern.

Die Ergebnisse der viskoelastischen Untersuchungen sind in Tabelle 5 aufgelistet und in Fig. 2 grafisch dargestellt. Es wurden insgesamt 14 kommerzielle Vergleichsruße, in Tabelle 5 mit V1 bis V14 bezeichnet, sowie die Ruße von Beispiel 1 und Beispiel 2 untersucht.

Tabelle 5 enthält für die Vergleichsruße, soweit bekannt, noch deren ASTM-Klassifizierung.

45 In Tabelle 5 sind die Ruße nach aufsteigender CTAB-Oberfläche geordnet. In Fig. 2 ist für diese Ruße ihr Verhältnis  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60}$  über der CTAB-Oberfläche aufgetragen. Die beiden Inversionsruße zeigen bei gleicher CTAB-Oberfläche ein deutlich größeres  $\tan\delta$ -Verhältnis, also ein steileres Temperaturprofil des Verlustfaktors. Dies gilt insbesondere auch im Vergleich zu den beiden lh-Rußen (V3 und V6) in Tabelle 5, bei denen es sich um Ruße gemäß EP 0 315 442 handelt. Bei den lh-Rußen konnte kein steileres Temperaturprofil des Verlustfaktors festgestellt werden.

50 Der Bereich der Inversionsruße läßt sich klar von den konventionellen Rußen abgrenzen. Er liegt oberhalb der in Fig. 2 dargestellten Grenzgeraden, welche durch die Beziehung

$$\tan\delta_0/\tan\delta_{60} = 2,76 - 6,7 \times 10^{-3} \times \text{CTAB}$$

55 gegeben ist.

Für die Inversionsruße ist es weiterhin charakteristisch, daß sie bei gleicher CTAB-Oberfläche und ähnlicher 24M4 DBP-Absorption wie die Standard ASTM-Ruße zu einem niedrigeren Verlustfaktor  $\tan\delta_{60}$  und im allgemeinen zu einem niedrigeren dynamischen Dehnmodul der Gummimischungen führen.

Tabelle 5

Vergleichsruße		CTAB	Jodzahl	DBP	24M4-DBP	$\tan \delta_0$	$\tan \delta_{60}$	$\tan \delta_0 / \tan \delta_{60}$	$ E^* $ [MPa]
Nr.	ASTM-Nr.	[m <sup>2</sup> /g]	[mg/g]	[mL/100g]	[mL/100g]				[°C]
V1	N347	84,7	89,3	121,2	98,2	0,526	0,276	1,906	35,5
V2	N347	88,3	89,2	121,2	99,8	0,511	0,270	1,893	36,4
V3	1h-Ruß	91,1	79,9	133,1	101,1	0,516	0,250	2,064	35,0
V4	N375	94,0	89,1	111,2	98,8	0,526	0,263	2,000	35,3
V5	N375	94,6	90,8	115,2	97,0	0,533	0,272	1,960	35,2
V6	1h-Ruß	106,8	92,9	136,7	106,9	0,504	0,256	1,969	34,5
V7	N220	106,9	118,9	114,2	97,1	0,533	0,284	1,877	40,4
V8	N220	107,9	120,9	114,3	98,7	0,522	0,291	1,794	42,7
V9	N220	108,2	119,6	114,1	98,1	0,522	0,296	1,764	45,4
V10	N234	117,5	120,3	123,3	100,9	0,492	0,295	1,668	50,9
V11	N234	119,0	123,1	122,2	101,4	0,509	0,296	1,720	48,3
V12	N234	120,4	119,0	123,6	109,8	0,489	0,300	1,630	50,7
V13	N115	128,4	157,6	113,5	97,5	0,511	0,315	1,622	50,7
V14	N115	130,1	158,2	108,4	97,2	0,518	0,300	1,727	47,4
B1		112,7	121,8	113,3	98,1	0,530	0,235	2,255	41,1
Beispielruß									
B2		111,0	112,5	117,4	100,3	0,514	0,241	2,133	44,6

1h: low hysteresis

Zur Messung der Aggregatgrößenverteilungskurven wurde eine Scheibenzentrifuge BI-DCP mit Rotlicht-Diode der Firma Brookhaven verwendet. Dieses Gerät wurde speziell für die Bestimmung von Aggregatgrößenverteilungskurven von feinteiligen Feststoffen aus Extinktionsmessungen entwickelt und ist mit einem automatischen Meß- und Auswertungsprogramm zur Ermittlung der Aggregatgrößenverteilung ausgerüstet.

Zur Durchführung der Messungen wurde zunächst eine Dispersionslösung aus 200 ml Ethanol, 5 Tropfen Ammoniaklösung und 0,5 g Triton X-100 und Auffüllen mit demineralisiertem Wasser auf 1000 ml hergestellt. Weiterhin wurde eine Spinflüssigkeit aus 0,5 g Triton X-100, 5 Tropfen Ammoniaklösung und Auffüllen mit demineralisiertem Wasser auf 1000 ml angefertigt.

Danach wurden 20 mg Ruß mit 20 ml Dispersionslösung versetzt und in einem Kühlbad für die Dauer von 4,5 Minuten mit 100 Watt Ultraschalleistung (80% Pulse) in der Lösung suspendiert.

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurde die Zentrifuge 30 Minuten bei einer Drehzahl von  $11\,000\text{ min}^{-1}$  betrieben. In die sich drehende Scheibe wurde 1 ml Ethanol eingespritzt und danach vorsichtig mit 15 ml Spinflüssigkeit unterschichtet. Nach etwa einer Minute wurden 250 µl der Rußsuspension eingespritzt und das Meßprogramm des Gerätes gestartet und die Spinflüssigkeit in der Zentrifuge mit 50 µl Dodecan überschichtet. Von jeder zu messenden Probe wurde eine Doppelbestimmung vorgenommen.

Die Auswertung der Rohdatenkurve erfolgte dann mit dem Rechenprogramm des Gerätes unter Berücksichtigung der Streulichtkorrektur und mit automatischer Basislinien-Anpassung.

Die Fig. 3 bis 5 zeigen die erhaltenen Aggregatgrößenverteilungskurven, aus denen sich, wie weiter oben beschrieben, die absolute Schiefe der Verteilungskurven berechnen läßt.

Fig. 3 ist die Verteilungskurve eines N220-Rußes (Ruß V9 in Tabelle 5), Fig. 4 ist die Verteilungskurve des Inversionsrußes von Beispiel 1 und Fig. 5 gibt die Verteilungskurve des erfindungsgemäßen Inversionsrußes von Beispiel 2 wieder. Der bekannte Inversionsruß von Beispiel 1 zeigt eine starke Asymmetrie der Verteilungskurve, die insbesondere durch einen sehr großen Anteil von Aggregatgrößen oberhalb von etwa 150 nm verursacht wird. Dieser Anteil von Rußaggregaten ist bei dem erfindungsgemäßen Inversionsruß stark verringert, was sich durch eine entsprechend verringerte absolute Schiefe bemerkbar macht.

Die aus solchen Verteilungskurven ermittelten Werte für die absolute Schiefe sind für einige Standard ASTM-Ruße und die beiden Inversionsruße in Tabelle 6 aufgelistet. Man erkennt, daß die Standard ASTM-Ruße eine sehr geringe absolute Schiefe aufweisen, das heißt ihre Aggregatgrößenverteilungskurven sind relativ symmetrisch. Der bekannte Inversionsruß von Beispiel 1 weist dagegen eine sehr große absolute Schiefe von mehr als  $400\,000\text{ nm}^3$  auf. Bei dem erfindungsgemäßen Inversionsruß von Beispiel 2 ist die absolute Schiefe zwar immer noch größer als bei den Standardrußen, gegenüber dem bekannten Inversionsruß ist die absolute Schiefe jedoch auf etwa ein Drittel vermindert.

Tabelle 6

Absolute Schiefe der Aggregatgrößenverteilungskurven einiger Ruße

Ruß	CTAB-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Absolute Schiefe [nm <sup>3</sup> ]
N110	126,0	60448
N115	127,7	27982
N121	119,1	18344
N134	131,2	51882
N220 (V9, Tab.5)	108,9	35285
N234	119,3	38568
N326	83,0	11658
N339	89,2	22475
N358	88,0	24854
Beispiel 1	112,7	439649
Beispiel 1	112,7	438794
Beispiel 2	111	133939
Beispiel 2	111	125985

## Abriebversuche

Es wurde das Abriebverhalten von Gummimischungen, die unter Verwendung der beiden Inversionsruße und des Standardrußes N220 hergestellt wurden, mit Hilfe einer speziellen Abriebprüfung untersucht. Diese Abriebprüfung erlaubt eine Bewertung des Abriebs einer Gummimischung relativ zu einer Referenz-Gummimischung für unterschiedliche Belastungen und Geschwindigkeiten.

Diese verwendete Abriebprüfung ist ausführlich in folgenden Veröffentlichungen beschrieben:

K.A. Grosch, the 131<sup>th</sup> ACS Rubber Div. Meeting, No97 (1987) und

K.A. Grosch et al., Kautsch. Gummi Kunstst. 50, 841 (1997).

Ein entsprechendes Prüfgerät ist kommerziell erhältlich. Deshalb wird bezüglich der Details der Abriebprüfung mit diesem Gerät auf die obigen Veröffentlichungen verwiesen.

Die für die Abriebprüfungen verwendeten Gummimischungen waren identisch mit den Gummimischungen für die viskoelastischen Untersuchungen. Als Referenz-Gummimischung wurde die Gummimischung mit dem Standardruß N220 (Ruß V9) verwendet.

Die Fig. 6 und 7 zeigen die erhaltenen Ergebnisse. In den dreidimensionalen Diagrammen dieser Figuren ist die Bewertung des Abriebs im Vergleich zur Referenz-Gummimischung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Geschwindigkeit und dem Logarithmus der durch die Belastung in den Prüfkörper eingetragenen Energie W aufgetragen. Das Abriebverhalten der Referenz-Gummimischung ist gleich 100 gesetzt.

Fig. 6 gibt das Abriebverhalten einer Gummimischung unter Verwendung des Inversionsrußes von Beispiel 1 wieder. Man erkennt, daß die Gummimischung mit dem bekannten Inversionsruß bei geringen Belastungen und geringen Geschwindigkeiten einen wesentlich verringerten Abrieb gegenüber der Referenz-Gummimischung zeigt. Bei hohen Belastungen verschlechtert sich jedoch der Abrieb im Vergleich zur Referenz-Gummimischung.

Fig. 7 zeigt das Abriebverhalten einer Gummimischung unter Verwendung des erfindungsgemäßen Inversionsrußes von Beispiel 2 im Vergleich zur Referenz-Gummimischung. Die Gummimischung mit dem erfindungsgemäßen Inversionsruß zeigt ein ausgeglicheneres Abriebverhalten als der bekannte Inversionsruß. Gerade auch bei hohen Geschwindigkeiten und hohen Belastungen zeigt diese Gummimischung noch ein um bis zu 10% verbessertes Abriebverhalten. Die erfindungsgemäßen Ruße sind daher hervorragend für die Herstellung von Gummimischungen für Reifenaufläufen und Haftmischungen geeignet.

## Patentansprüche

1. Furnaceruß mit CTAB-Werten zwischen 20 und 190 m<sup>2</sup>/g und 24M4-DBP Absorption zwischen 40 und

140 ml/100 g mit einem Verhältnis  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60}$ , welches bei Einarbeitung in eine SSBR/BR-Gummimischung der Beziehung

$$\tan\delta_0/\tan\delta_{60} > 2,76-6,7 \times 10^{-3} \times \text{CTAB},$$

genügt, wobei der Wert von  $\tan\delta_{60}$  stets niedriger ist als der Wert für ASTM-Ruße mit gleicher CTAB-Oberfläche und 24M4-DBP Absorption, **dadurch gekennzeichnet** ist, daß die Verteilungskurve der Partikeldurchmesser der Rußaggregate eine absolute Schiefe von weniger als 400 000 nm<sup>3</sup> aufweist, wobei die absolute Schiefe AS nach folgender Formel aus der gemessenen Aggregatgrößenverteilung des Rußes ermittelt wird

$$AS = \frac{\sum_{i=1}^k H_i (x_i - \bar{x})^3}{\sum_{i=1}^k H_i}$$

worin  $H_i$  die Häufigkeit bezeichnet, mit der der Partikeldurchmesser  $x_i$  auftritt und  $\bar{x}$  der Partikeldurchmesser derjenigen Rußaggregate ist, deren Masse der mittleren Masse der Rußaggregate entspricht und die Summationen in der Berechnungsformel im Bereich von 1 nm bis 3000 nm in äquidistanten Abständen von jeweils einem Nanometer vorgenommen werden.

2. Verfahren zur Herstellung von Furnaceruß nach Anspruch 1 in einem Rußreaktor, welcher längs der Reaktorachse eine Verbrennungszone, eine Reaktionszone und eine Abbruchzone enthält, durch Erzeugen eines Stromes heißen Abgases in der Verbrennungszone durch Verbrennen eines primären Rußrohstoffes in einem Sauerstoff enthaltenden Gas und Leiten des Abgases von der Verbrennungszone durch die Reaktionszone in die Abbruchzone, Einmischen eines sekundären Rußrohstoffes in das heiße Abgas in der Reaktionszone und Abstoppen der Rußbildung in der Abbruchzone durch Einsprühen von Wasser, wobei als primärer Rußrohstoff Öl, ein Öl/Erdgasgemisch oder Erdgas allein verwendet und die Verbrennung des primären Rußrohstoffes so geführt wird, daß sich Keime bilden und der sekundäre Rußrohstoff unmittelbar mit diesen Rußkeimen in Kontakt gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr von Verbrennungsluft, primärem und sekundärem Rußrohstoff in der Weise erhöht wird, daß die resultierende absolute Schiefe der Partikelgrößenverteilungskurve des sich bildenden Rußes unter 400 000 nm<sup>3</sup> liegt.

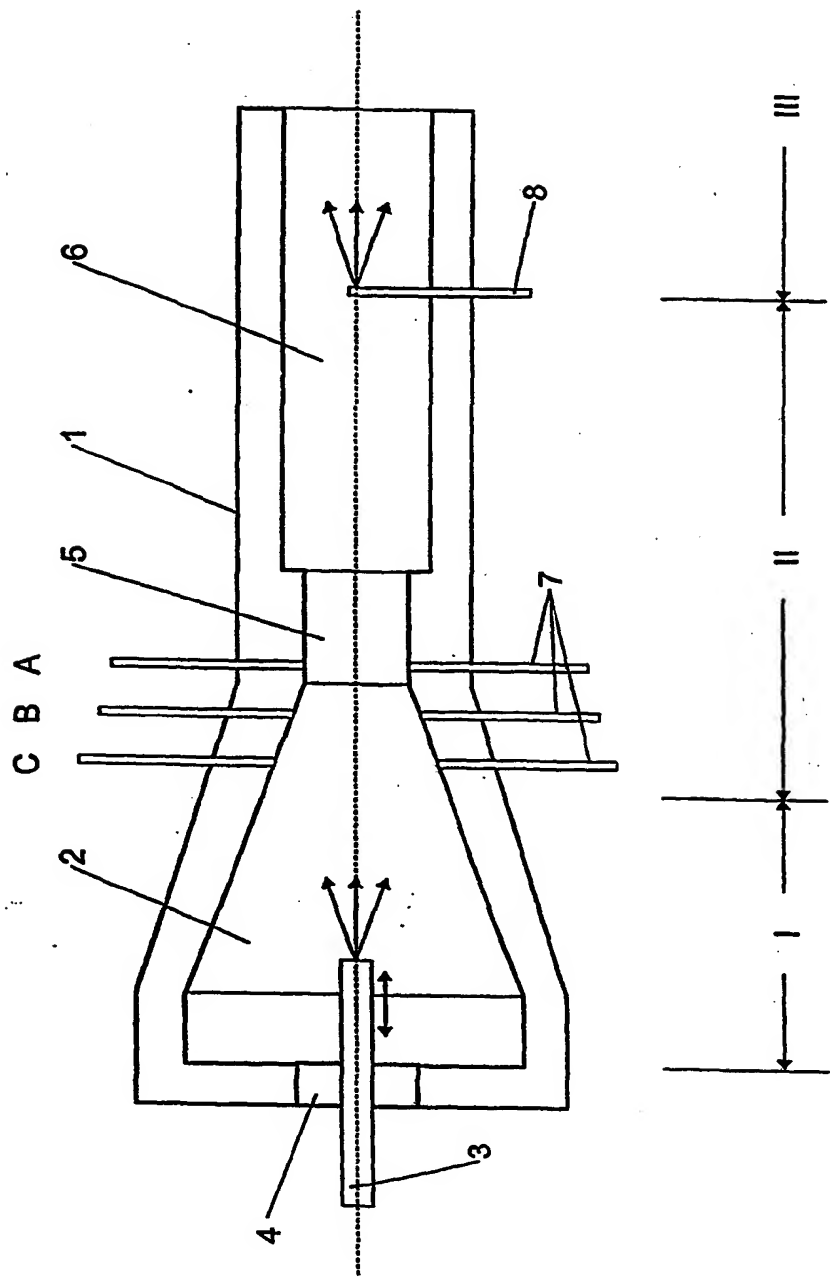
3. Verwendung des Furnaceruß nach Anspruch 1 für die Herstellung von Gummimischungen für die Herstellung von Reifen, insbesondere für Reifen-Lauflächen und Reifen-Haftmischungen.

---

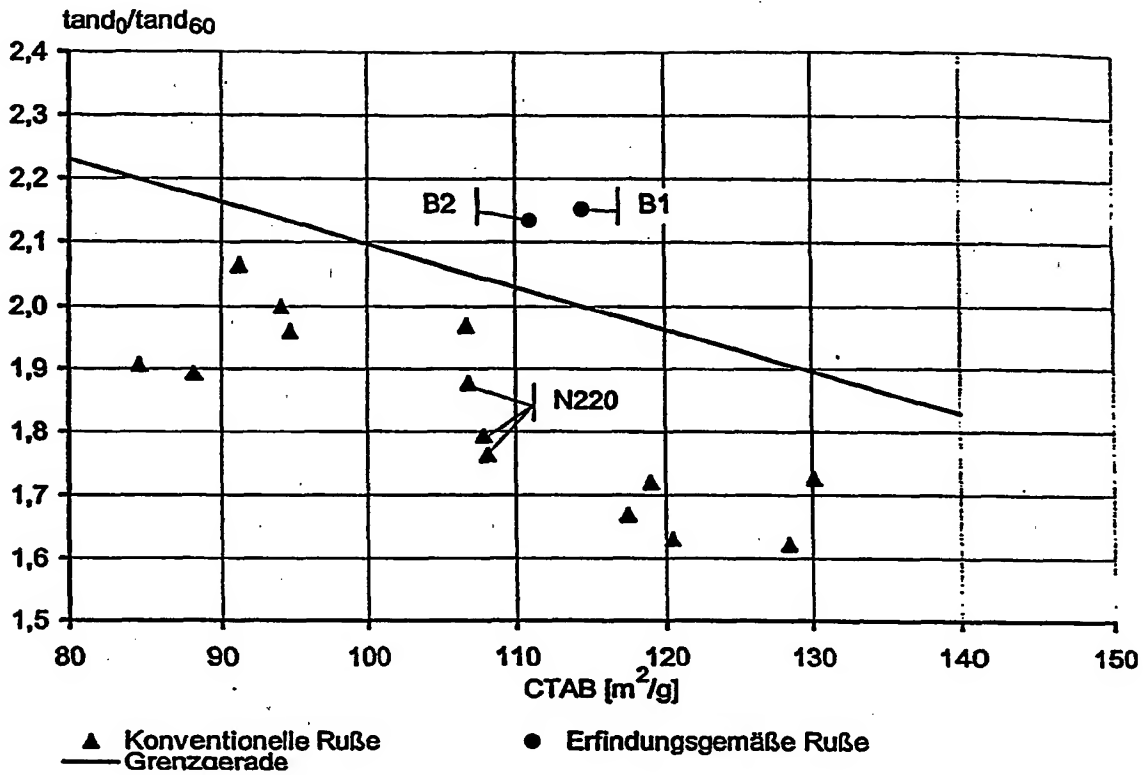
Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

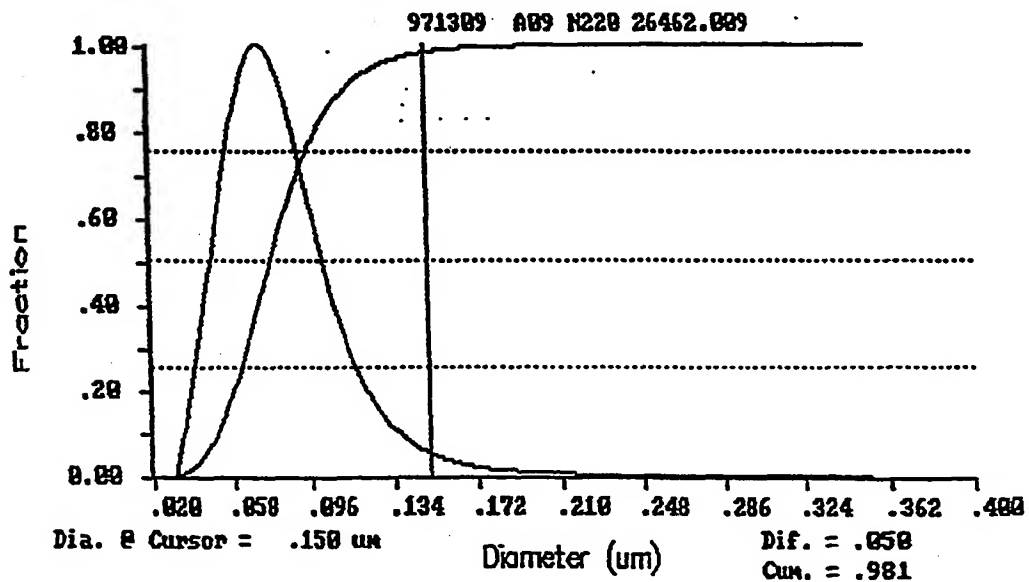




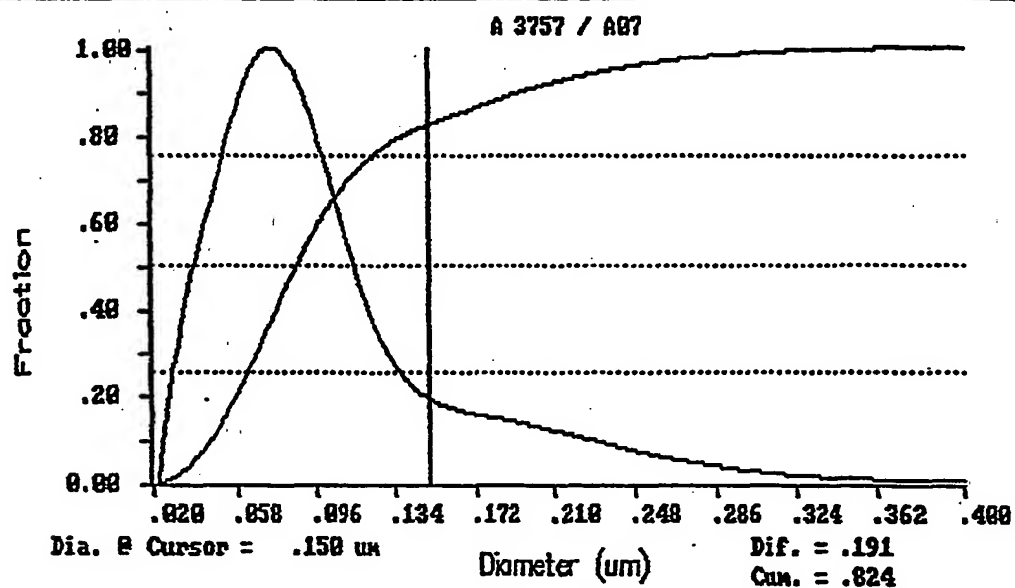
Figur 1



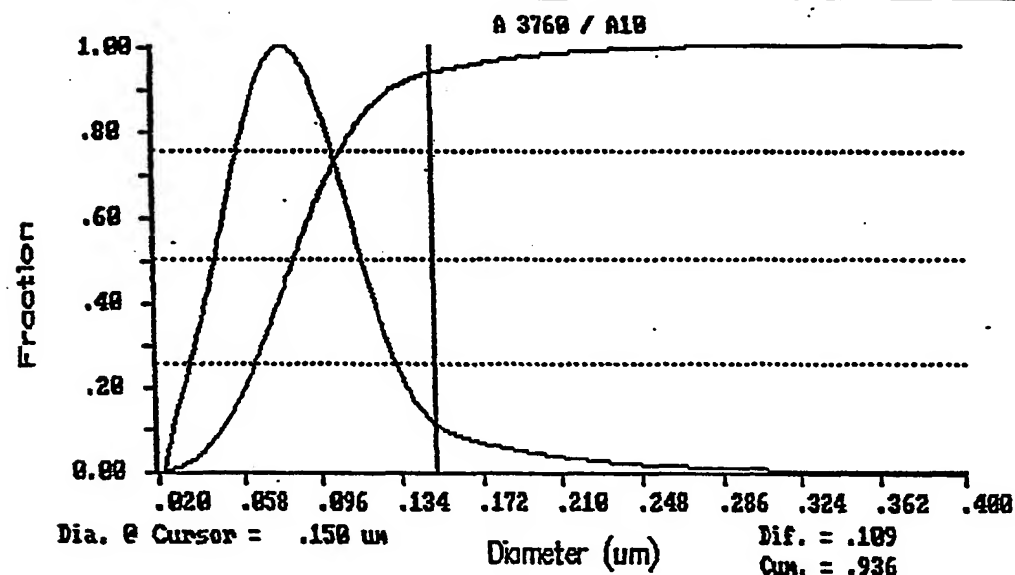
Figur 2



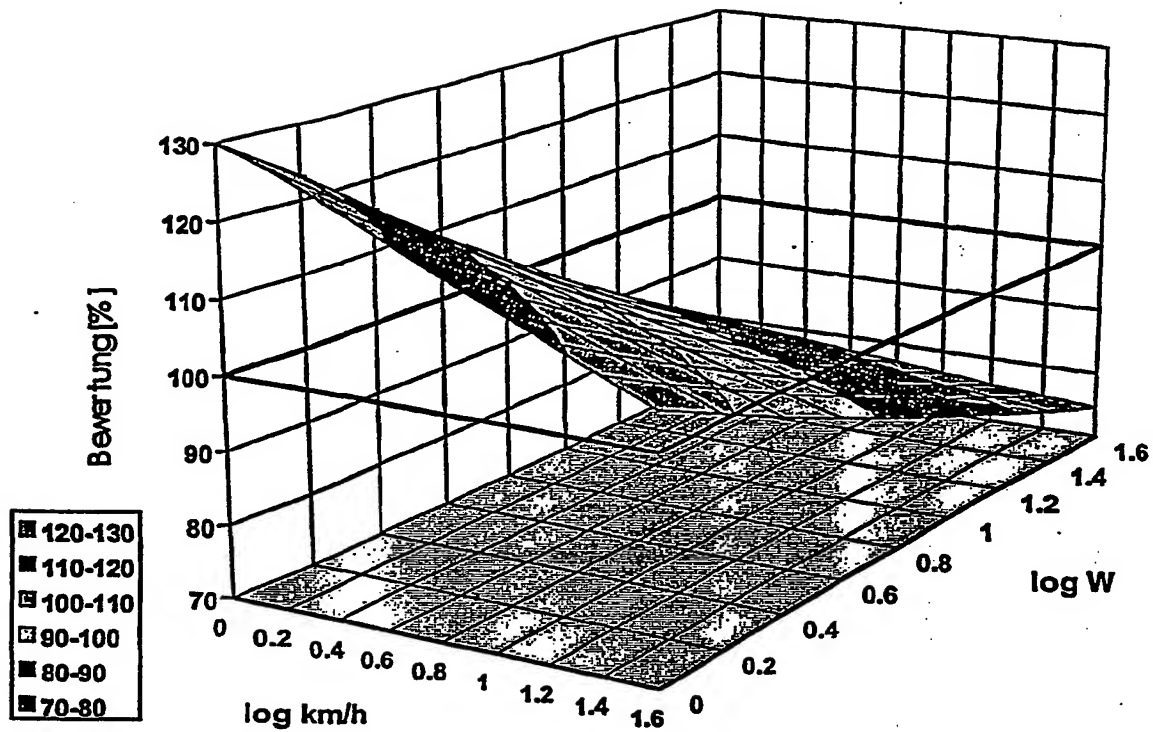
Figur 3



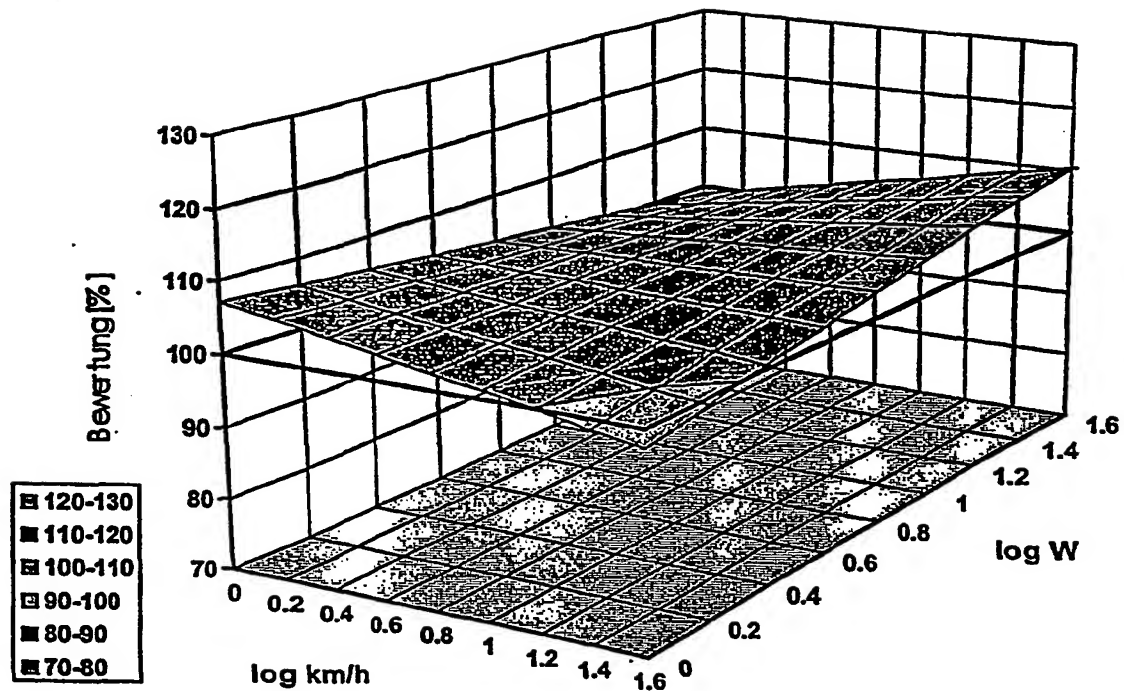
Figur 4



Figur 5



Figur 6



Figur 7